Ueber

Condensationen

des

m-Methoxybenzaldehyd mit Acetophenon,

den

drei Nitroacetophenonen und Aceton.

Inaugural-Dissertation

behufs

Erlangung der Doctorwürde

einer

Hohen mathematisch-naturwissenschaftlichen Facultät
der Universität zu Freiburg in der Schweiz

vorgelegt von

Wojciech Żeromski
aus Kościelec.

Karlsruhe.
Druck der G. Braun'schen Hofbuchdruckerei.
1898.

Ueber

Condensationen

des

m-Methoxybenzaldehyd mit Acetophenon,

den

drei Nitroacetophenonen und Aceton.

Inaugural-Dissertation

behufs

Erlangung der Doctorwürde

einer

Hohen mathematisch-naturwissenschaftlichen Facultät
der Universität zu Freiburg in der Schweiz

vorgelegt von

Wojciech Żeromski
aus Kościelec.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Karlsruhe.
Druck der G. Braun'schen Hofbuchdruckerei.
1898.

Seinem theuren Bruder Stanislaus

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545307_0041

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Geheimen Raths Professor Dr. C. Engler in der Technischen Hochschule zu Karlsruhe während des Wintersemesters 1895/96 und des Sommersemesters 1896 ausgeführt.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für das lebhafte Interesse, welches er dem Fortschritt der Untersuchung entgegenbrachte, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Es ist mir gleichzeitig eine angenehme Pflicht, Herrn Dr. Camps für das mir während meiner Studienzeit erwiesene Wohlwollen bestens zu danken.

Einleitung.

Nachdem es Wöhler gelungen war, ein in dem Organismus der Thiere sich bildendes Product, den Harnstoff, auf künstlichem Wege darzustellen und dadurch zu beweisen, dass auch Stoffe, die im thierischen Stoffwechsel gebildet werden, durch Synthese im Laboratorium erhältlich sind, ging die Entwickelung der synthetischen Forschung sehr rasch vorwärts. Zahlreiche Synthesen nicht nur von rein theoretischem, sondern auch von praktischem Werthe erscheinen bald nacheinander und dehnen das neue Gebiet immer weiter aus. Als die ausgedehnteste und auch die wichtigste Art dieser Synthesen ist unstreitig die Condensation (Kernsynthese) zu betrachten. Sie ist es, der zufolge sich in den pflanzlichen und thierischen Organismen die complizirtesten Körper bilden, Körper, welche ihrerseits die Vegetation und das Leben in der Natur unterhalten.

So haben z. B. Loew und Bokorny[1]) interessante Beobachtungen über das Vermögen von Zellen, Silbersalze zu reduzieren, gemacht; sie fanden, dass lebende

[1]) Ber. XIV. 2508, 2589; XV. 383, 695, 2753. — J. pr. Ch. 36 284.

Zellen eine alkalische Silberlösung reduziren, während diese Reaction bei todten Zellen ausbleibt. Sie schliessen daraus, dass das lebende Protoplasma Aldehydgruppen enthält, welche beim Absterben eine Umwandlung in nicht aldehydartige Gruppen erleiden, und sie erblicken in der Aldehydgruppe die „chemische Ursache des Lebens". Diese Aldehydgruppen sind nach der Ansicht der beiden Forscher bereits als Resultate eines fortschreitenden inneren Condensationsprozesses zu betrachten, der erst mit der Bildung von Cellulose, Stärke, Zucker, verschiedener Farbstoffe, Alkaloide u. s. f. sein Ende erreicht.

Aber nicht nur diese Naturproducte verdanken wir der Condensation. Seit der oben erwähnten Wöhler'schen Harnstoffsynthese hat kaum eine andere so viel für die Entwickelung der Wissenschaft geleistet, als die Methode der Condensation. Man braucht nur an die Erforschung der Zuckerarten zu erinnern, um einen Begriff zu bekommen, welche Rolle diese Methode bei den entsprechenden, sehr complizirten Untersuchungen spielte.

Die Condensation ermöglichte mehr, als irgend ein anderes Verfahren die Darstellung neuer Körper und Körperklassen, und mit ihrer Hilfe gelangt man leicht von Körpern mit geraden Kohlenstoffketten zu ringförmig gebundenen Atomkomplexen.

Unter Condensation im Allgemeinen versteht man die Bildung eines neuen Körpers durch Zusammentritt zweier anderer.

Im Laufe der Zeit erwies sich aber diese Definition als ungenügend, und man wurde genöthigt, diejenige Art, in welcher die Paarung mittelst Kohlenstoffatomen direct verursacht wird, von den anderen Fällen zu unterscheiden.

Die Reaction selbst findet manchmal durch Aufeinanderwirken beider Componenten statt, manchmal genügt schon gelindes Erhitzen, gewöhnlich aber zeigt sich die Anwendung eines condensirenden Stoffes als unbedingt erforderlich.

Die Condensationsfähigkeit ist sehr vielen Körpern eigen, am meisten aber denjenigen, die ihren Sauerstoff leicht abgeben. Letzte Eigenschaft besitzen in hohem Grade Aldehyde und Ketone, weniger Säuren, weshalb auch jene Körper am häufigsten für Condensationszwecke herangezogen werden. Bei diesen Condensationen beruht der Vorgang auf dem Uebergang der doppelten Sauerstoffbindung des Aldehyds in eine einfache; aus dem Molecül R CH = O wird die zweiwerthige Gruppe R CH $\overset{O}{=}$, deren freie Valenzen sich nun mit den Elementen anderer Molecüle absättigen. Diese Art der Condensation, die ohne Wasseraustritt zu den sogenannten Aldolen führt, spielt sich z. B. zwischen Aldehyden und Säuren oder deren Salzen und Estern ab.

Als Beispiel möge hier die Zimmtsäure-Synthese dienen, die unter der Bezeichnung „Perkin'sche Reaction" bekannt ist. Perkin condensirte Benzaldehyd mit essigsaurem Natrium mittelst Essigsäureanhydrid. Der sich hierbei abspielende Vorgang entspricht folgender Gleichung:

$$CHO + CH_3COONa = C_6H_5C\begin{cases}OH\\CH_2COONa\\H\end{cases}$$

β-phenylhydracrylsaures Natrium.

Durch weitere Einwirkung des Condensationsmittels erleidet das Product Wasserabspaltung und geht in: $C_6H_5CH=CHCOONa + H_2O$ über.

Zimmtsaures Natrium.

In anderen Fällen findet die Wasserabspaltung sofort statt und als Condensationsproducte resultiren gewöhnlich ungesättigte Verbindungen. Durch Erwärmen eines mit Salzsäuregas gesättigten Gemisches von Benzaldehyd und Acetaldehyd entsteht nach Chiozza[1]) der Zimmtaldehyd:

$$C_6 H_5 CHO + CH_3 CHO = C_6 H_5 CH = CH CHO + H_2 O$$

Das nähere Studium der Condensationen dieser Art erwies vor Allem die Empfindlichkeit der Methyl- und Methylengruppen der Componenten. Es wurde nämlich bemerkt, dass dieselben nur dann Bindungsfähigkeit besitzen, wenn sie direct an eine saure oder CHO- oder CO-Gruppe gebunden sind.

Beim Aceton z. B., das als einfachster Repräsentant der Ketone angesehen werden muss, zeigen beide Methylgruppen die Reactionsempfindlichkeit, welche aber auch von den angewandten Condensationsmitteln abhängig ist.

Claisen und Claparède[2]) sättigten eine Lösung von Aceton und Benzaldehyd mit Salzsäuregas und erhielten Dibenzylidenaceton:

$$CH_3 CO CH_3 + \begin{matrix} C_6 H_5 CHO \\ C_6 H_5 CHO \end{matrix} =$$
$$= C_6 H_5 CH = CH CO CH = CH C_6 H_5 + 2H_2 O.$$

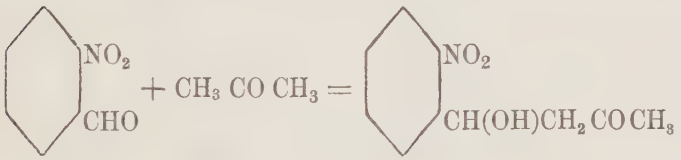
Auf ganz andere Weise verläuft dagegen die Reaction, wenn man statt Salzsäure verdünnte Natronlauge anwendet. In diesem Falle vereinigt sich nur ein Molecül Aldehyd mit einem Molecül Keton zu Monobenzylidenaceton:[3])

[1]) Ber. XIV. 349.
[2]) Ber. XIV. 349.
[3]) Schmid und Claisen. Ber. XIV. 1467, 2473.

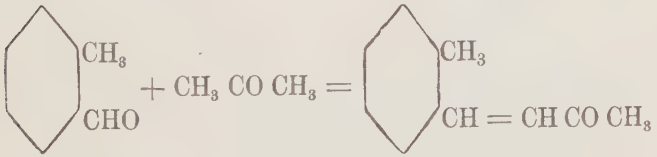
$$CH_3\,CO\,CH_3 + C_6\,H_5\,CHO =$$
$$CH_3\,CO\,CH = CH\,C_6\,H_5 + H_2\,O.$$

Aber nicht nur verschiedene Condensationsmittel beeinflussen den Reactionsverlauf bei diesen Condensationen, sondern es ist auch bemerkenswerth, dass verschiedenartige Concentration eines und desselben Mittels zu verschiedenen Producten führen kann, wie es die Versuche von Baeyer und seinen Schülern und neuerdings die Arbeiten von v. Kostanecki[1]) dargethan haben.

Obiges bezieht sich besonders auf die Natronlauge. Für die Darstellung aromatischer Aldolproducte schlagen Baeyer und Drewsen[2]) zweiprocentige Natronlauge vor. Sie erhielten auf diese Weise unter anderem das sogenannte o-Nitro-β-Phenylmilchsäuremethylketon aus o-Nitrobenzaldehyd und Aceton:



Zehnprocentige Natronlauge liefert gewöhnlich ungesättigte Ketone, z. B.:



$$+ H_2\,O\,^{3})$$

[1]) Ber. XXIX. 240, 1488.
[2]) Ber. XV. 2856.
[3]) Zinberg, Inaugural-Dissertation.

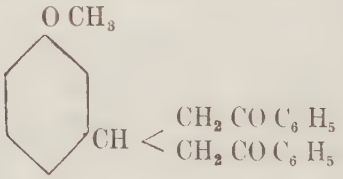
Es war daher von Interesse, festzustellen, wie sich bei den Condensationen von Aldehyden mit Ketonen Alkali von starker Concentration verhalten würde.

Im hiesigen Laboratorium ist eine ganze Reihe von Untersuchungen zum Studium dieses Themas ausgeführt worden.

Mir wurde die Aufgabe zu Theil, auf das Studium der Condensationen von Metamethoxybenzaldehyd mit Acetophenon, den drei Nitroacetophenonen und Aceton näher einzugehen. Ich wandte hierzu 10proc. und 30proc. Natronlauge an.

Bei der Condensation mit Acetophenon erhielt ich Resultate, die mit der von v. Kostanecki[1]) bemerkten Thatsache übereinstimmen. Wendet man für die Condensation 10proc. Natronlauge an, so erhält man einen Körper von folgender Constitution:

30proc. Natronlauge aber lässt den Körper von der Formel



entstehen.

Bei der Condensation mit den Nitroacetophenonen übt die Concentration des Alkali keinen Einfluss aus.

[1]) Ber. XXIX. 240, 1488.

Es scheint, dass die in den Ketonen vorhandene Nitrogruppe nicht ohne Bedeutung für den Vorgang ist, indem bei schlechterer Ausbeute gleiche Producte wie bei Anwendung von 10 proc. Natronlauge entstehen.

Der Zweck vorliegender Arbeit war ausserdem die Darstellung einiger neuer Ketone, ihrer Derivate und die nähere Untersuchung derselben.

Experimenteller Theil.

Ausgangsmaterial.

Die Darstellung von Meta-Oxybenzaldehyd wurde nach den Angaben von Tiemann[1]) ausgeführt. Man übergiesst m-Nitrobenzaldehyd mit einer zur Reduction der Nitrogruppe genau ausreichenden Menge einer Auflösung von 150 gr Zinnchlorür ($Sn\,Cl_2 + 2\,aq$) in 1 Lit. conc. Salzsäure und erwärmt das Gemisch unter häufigem Umschütteln auf 40—50°. Der m-Nitrobenzaldehyd löst sich dabei mit weingelber Farbe auf, die später in eine rothe übergeht. Die Umwandlung desselben in m-Amidobenzaldehyd ist beendigt, sobald Zinnchlorür sich in der Lösung durch Quecksilberchlorid nicht mehr nachweisen lässt. Bei dem Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich gewöhnlich geringe Mengen eines rothen, zinnhaltigen, amorphen Niederschlages ab, welchen man durch Filtriren entfernt. Fügt man eine wässerige Lösung von Natriumnitrit zu der stark abgekühlten, filtrirten salzsauren

[1]) Ber. XV. 2045.

Lösung, bis in einer Probe derselben durch Jodzinkstärkelösung ein geringer Ueberschuss von HNO_2 nachzuweisen ist, und versetzt man alsdann mit einer weiteren Menge starker Salzsäure, so erstarrt die Lösung nach einiger Zeit zu einem aus weissen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Die durch Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser leicht zu isolirende Substanz bräunt sich schwach beim Trocknen an der Luft; sie ist ein Doppelsalz $(OH\,C\,C_6\,H_4\,N = N\,Cl)_2\,Sn\,Cl_4$. Wenn man die durch Waschen mit Wasser und Trocknen an der Luft von überschüssiger Salzsäure befreite Doppelverbindung durch wenig Wasser bei gelindem Erwärmen zersetzt und die dabei erhaltene Lösung erkalten lässt, so krystallisirt der gebildete Metaoxybenzaldehyd aus. Derselbe wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. In dem Metaoxybenzaldehyd wurde der Wasserstoff des Hydroxyls durch eine Methylgruppe ersetzt. Für diesen Zweck wurden 30 gr Metaoxybenzaldehyd in ungefähr 60 gr Methylalkohol in einem Literkolben gelöst, 20 gr Aetzkali zugegeben und das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt. Nach weiterem Erhitzen wurde der Kolben mit einem Rückflusskühler verbunden und 40 gr Jodmethyl in kleinen Portionen langsam eingetragen. Die Ausbeute hängt wesentlich von der Dauer des Eintragens und der Grösse der Portionen Jodmethyl ab, die hinzugesetzt werden. Ich führte diese Manipulation während einer Stunde aus und erhielt fast quantitative Ausbeute. Nachdem das Eintragen beendigt ist, wird das Kochen noch ca. drei Stunden fortgesetzt. Jetzt fügt man dem Gemische reines, kaltes Wasser zu und vertreibt den Alkohol, wobei sich auf dem Boden des Gefässes ein dunkles Oel sammelt. Das Oel wird mittelst Wasserdampfes abdestillirt, mit Aether extrahirt und

der fractionirten Destillation unterworfen. Bei 230° geht der reine Metamethoxybenzaldehyd über, der ohne weiteres zu Versuchen gebraucht werden kann.

Condensation von Metamethoxybenzaldehyd mit Acetophenon in Alkohol mittelst 10proc. Natronlauge.

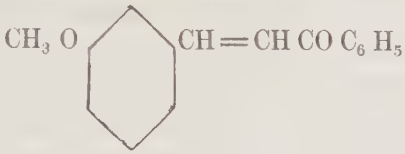
Zur Condensation wurden 7 gr Metamethoxybenzaldehyd und 6 gr Acetophenon in ca. 40 ccm Alkohol gelöst, dieser Lösung einige Tropfen 10proc. Natronlauge zugegeben und das Gemisch tüchtig durchgeschüttelt. Nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit plötzlich trübe, und es schied sich ein gelber Niederschlag aus. — Derselbe wurde abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten des Alkohols krystallisirte der Körper in grossen, gelben Krystallen, die bei 61° schmolzen. Sie lösen sich ziemlich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser und lassen sich leicht aus jenen umkrystallisiren.

In concentrirter Schwefelsäure lösen sich die Krystalle mit prächtig rubinrother Farbe, welche auf Zusatz von Wasser wieder verschwindet:

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

Berechnung auf $C_{16}H_{14}O_2$	Gefunden
C = 80·67%	C = 80·46%
H = 5·88%	H = 6·14%

Dem Condensationsproduct kommt folgende Constitutionsformel zu:



Hydrazon des Ketons.

Um die Ketonnatur des oben erhaltenen Körpers nachzuweisen, wurde das Hydrazon desselben dargestellt. 4 gr Keton und etwas mehr als die berechnete Menge Phenylhydrazin wurden in Alkohol gelöst und ungefähr vier Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten des Gemisches blieb auf dem Boden eine harzige Masse zurück, die bald eine härtere Consistenz annahm. Alsdann wurde der Alkohol abgegossen, ein wenig Eisessig zugefügt und die Masse in der Wärme gelöst. Aus dieser Lösung schieden sich schöne, büschelartige Krystalle von gelber Farbe ab, die den Schmelzpunkt von 98° zeigten.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Resultate:

0·202 gr Substanz lieferten beim B = 759·5 mm und t = 22° [1]) 15·8 ccm N.

Berechnet auf $C_{22} H_{20} ON_2$	Gefunden
N = 8·59 %	N = 8·9 %

[1]) B = Barometerstand, t = Temperatur.

Dibromadditionsproduct,

$CH_3\,O\,C_6\,H_4\,CH\,Br\,CH\,Br\,CO\,C_6\,H_5$.

Zur näheren Charakterisirung des erhaltenen Condensationsproductes vom Sm. 61° hinsichtlich der doppelten Bindung wurde ein Bromadditionsproduct dargestellt. — 3 gr des Ketons wurden in Alkohol gelöst und zu der Lösung die entsprechende Menge Brom unter Umrühren hinzugefügt. Das Reactionsproduct scheidet sich sofort nach dem Verschwinden des letzten Tropfens als ein etwas gelblich gefärbter Niederschlag aus. Dieser wird abfiltrirt, mit Wasser nachgewaschen und aus siedendem Eisessig umkrystallisirt. Nach dem Umkrystallisiren gewinnt man weisse Krystalle von Schmelzpunkt 139°.

Die Bromanalyse ergab folgendes Resultat:

0·206 gr Substanz lieferten 0·194 gr Ag Br.

Berechnet	Gefunden
$Br = 40{\cdot}20\,\%$	$Br = 40{\cdot}06\,\%$

Das Dibromid ist schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heissem, leicht in Aether, Eisessig, Chloroform.

Oxim des Ketons.

Ein weiterer Beweis dafür, dass das Condensationsproduct aus Metamethoxybenzaldehyd und Acetophenon die Ketonnatur des Acetophenons bewahrt hat, liegt darin, dass es im Stande ist, ein Oxim,

$$CH_3\,OC_6\,H_4\,CH = CH - \underset{\underset{N\,OH}{\|}}{C} - C_6\,H_5$$

, zu bilden.

Zur Darstellung dieses Oxims wurde ein Molecül salzsaures Hydroxylamin in wenig Wasser gelöst und mit Natriumhydrat bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Zu dieser Lösung von freiem Hydroxylamin wurde eine alkoholische Lösung von einem Molecül des Condensationsproductes nebst so viel Alkohol gegossen, dass die Mischung klar blieb. Nach einigen Tagen wurde dieselbe in Wasser gegossen. Aus der milchig-trüben Flüssigkeit schied sich nach einiger Zeit ein gelblich-weisser, flockiger Niederschlag aus. Derselbe wurde abgesaugt und aus wenig Eisessig umkrystallisirt. Beim Erkalten des Eisessigs krystallisirt der Körper in weissen Nädelchen, die bei 176° schmelzen. Sie lösen sich ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Eisessig und Aether.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Resultate: 0·223 gr Substanz lieferten beim B = 755 mm und t = 19·5° 11·9 ccm N.

Berechnet	Gefunden
N = 5·53 %	N = 6·17 %

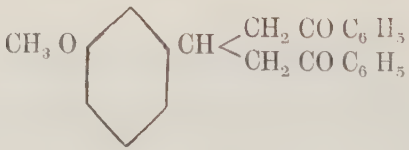
Condensation von Meta-methoxybenzaldehyd mit Acetophenon mittelst 20proc. Natronlauge.

Nach den Versuchen von v. Kostanecki, der die Condensation von Aldehyden mit Ketonen durch starke Natronlauge zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung machte, war auch bei unseren Componenten ein

Körper vorauszusehen, der durch Zusammentritt eines Molecüls Aldehyd mit zwei Molecülen Keton unter Wasserabspaltung sich bilden konnte. Daher wurden 5 gr Metamethoxylbenzaldehyd mit der berechneten Menge Acetophenon (1 Mol. Aldehyd auf 2 Mol. Keton) in Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen 30 proc. Natronlauge versetzt. Gleich nach dem Zusatz von Natronlauge scheidet sich ein gelbes Oel aus, das nach einiger Zeit erhärtet. Ausserdem haften an den Wänden des Gefässes kleine, weisse Nädelchen. Das Condensationsproduct wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus wenig Eisessig umkrystallisirt. Der Körper schmilzt bei 175°. Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate: 0·247 gr Substanz lieferten 0·7265 gr CO_2 und 0·144 gr H_2O.

Berechnet auf $C_{24}H_{22}O_3$	Gefunden
C = 80·44 %	C = 80·21 %
H = 6.14 %	H = 6·47 %

Da der Körper unter denselben Bedingungen, die von v. Kostanecki vorgeschlagen sind, dargestellt wurde, so ist anzunehmen, dass er ein Diketon von der Formel



darstellt, die auch der Analyse entspricht. Als ein weiterer Beleg für seine Constitution gilt wohl die Thatsache, dass es gelang, ein Hydrazon und Oxim darzustellen, dass dagegen Brom in Eisessiglösung ohne

alle Einwirkung war, so dass von einer doppelten Bindung nicht mehr die Rede sein kann.

Hydrazon des Diketons.

2 gr des Diketons wurden in Alkohol gelöst, etwas mehr als die berechnete Menge Phenylhydrazin hinzugefügt und die Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Hydrazon in weissen, glänzenden Nadeln aus. Es löst sich sehr leicht in absolutem Alkohol und Eisessig auf und wird durch Wasser wieder gefällt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, stellt das Hydrazon schöne Nadeln dar. Schmelzpunkt 129°. Die Bildung des Hydrazons geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$CH_3\,O\,C_6\,H_4\,CH<\begin{matrix}CH_2\,CO\,C_6\,H_5\\CH_2\,CO\,C_6\,H_5\end{matrix}+\begin{matrix}NH_2\,NH\,C_6\,H_5\\NH_2\,NH\,C_6\,H_5\end{matrix}=$$

$$=CH_3\,OC_6\,H_4\,CH<\begin{matrix}N\,NH\,C_6\,H_5\\\|\\CH_2\,C\,C_6\,H_5\\CH_2\,C\,C_6\,H_5\\\|\\N\,NH\,C_6\,H_5\end{matrix}\quad+2H_2\,O.$$

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat: 0·160 Substanz lieferten bei t = 21° und B = 758·5 mm 15·2 ccm N.

Berechnet für $C_{36}\,H_{34}\,ON_4$	Gefunden
N = 10·40 %	N = 10·92 %

Oxim des Diketons.

2 gr salzsaures Hydroxylamin wurden in wenig Wasser gelöst und mit Natriumhydrat bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Zu dieser Lösung wurde eine alkoholische Lösung von 3·5 gr Keton zugegeben. Nach einigen Tagen wurde diese Mischung in kaltes Wasser gegossen. Es scheidet sich das Oxim als weisser, flockiger Niederschlag aus, der, aus wenig Eisessig umkrsytallisirt, den Schmelzpunkt 217° besitzt. Der Körper krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln, die in Alkohol, Eisessig und Aether leicht löslich sind. Die Bildung des Oxims geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$CH_3OC_6H_4CH<\begin{matrix}CH_2\,CO\,C_6H_5\\CH_2\,CO\,C_6H_5\end{matrix}+\begin{matrix}NH_2\,OH\\NH_2\,OH\end{matrix}=$$

$$=CH_3OC_6H_4CH<\begin{matrix}CH_2\,C(NOH)\,C_6H_5\\CH_2\,C(NOH)\,C_6H_5\end{matrix}+2H_2O$$

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0·201 gr Substanz lieferten bei $B = 753·5$ mm und $t = 18·5°$ 13·3 ccm N

Berechnet für $C_{24}H_{24}N_2O_3$	Gefunden
$N = 7·21\,\%$	$N = 7·65\,\%$

Nachdem diese Versuche gezeigt hatten, dass bei Anwendung von 10 proc. Natronlauge 1 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Keton, bei Anwendung von 30 proc. Natronlauge 1 Mol. Aldehyd aber mit 2 Mol. Keton unter Wasserspaltung zusammentreten, war es von Interesse, zu

erfahren, ob auch bei der Condensation mit nitrirten Ketonen sich ähnliche Verhältnisse geltend machen würden, und welchen Einfluss der Nitrogruppe, wenn sie an demselben Benzolkern wie die Ketongruppe sich befindet, ausüben würde. Zu dieser Condensation wurde das Paranitroacetophenon nach den Angaben von Gevekoht (Liebig's Annalen, 221) dargestellt.

Condensation von Metamethoxybenzaldehyd mit p-Nitroacetophenon mittelst 10proc. Natronlauge.

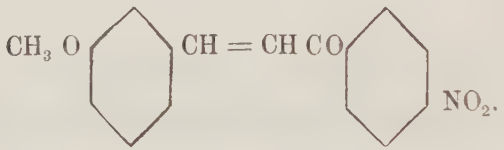
5 gr Aldehyd und 6 gr Keton wurden in Alkohol gelöst und in die Lösung unter guter Kühlung und kräftigem Umschütteln 2 ccm 10proc. Natronlauge allmählich eingetragen. Beim Hinzufügen der Natronlauge verändert die Lösung nach und nach ihre gelbe Farbe, sie wird dunkelroth; sie trübt sich dann und nach einigen Minuten scheidet sich auf dem Boden des Gefässes ein schwefelgelbes Pulver aus. Dasselbe wurde abgesaugt, mit Wasser von der anhängenden Natronlauge befreit und aus Eisessig umkrystallisirt. Beim Erkalten des Eisessigs schieden sich kleine, gelbe, glänzende Krystalle aus, welche den Schmelzpunkt 192° zeigten. Sie waren in Ligroïn unlöslich, in Alkohol schwer löslich, leichter in Eisessig, Aether, Chloroform. Die Elementaranalysen ergaben folgende Resultate:

C- und H-Bestimmung: Angewendet 0·223 gr Substanz; erhalten 0·553 gr CO_2 und 0·107 gr H_2O.

N-Bestimmung: Angewendet 0·213 gr Substanz; erhalten 10 ccm N bei $t = 18°$, $B = 757$ mm.

Berechnet auf $C_{16} H_{13} NO_4$	Gefunden
C = 67·84 %	C = 67·63 %
H = 4·59 %	H = 5·32 %
N = 4·94 %	N = 5·45 %

Dem Condensationsproduct kommt folgende Constitutionsformel zu:



was sich aus der Darstellungsweise desselben ergibt.

Hydrazon des Ketons.

Zur Charakterisirung der Ketongruppe wurde das Hydrazon dargestellt.

2 gr des Ketons wurden in Eisessig gelöst, etwas mehr als die berechnete Menge Phenylhydrazin hinzugefügt und die Mischung auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrazon in kleinen, rothen Nädelchen aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig zeigt der Körper den Schmelzpunkt 198°. In alkoholischer und ätherischer Lösung fluorescirt das Hydrazon bläulich.

Die Bildung des Hydrazons geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$CH_3\,OC_6\,H_4\,CH = CH\,CO\,C_6\,H_4\,NO_2 + NH_2\,NH\,C_6\,H_5 = CH_3\,OC_6\,H_4\,CH = CH\,C(N\,NH\,C_6\,H_5)\,C_6\,H_4\,NO_2 + H_2\,O.$$

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat: 0·211 gr Substanz lieferten bei t = 15°, B = 762·5 mm 21 ccm N.

Berechnet für $C_{22}\,H_{19}\,O_3\,N_3$	Gefunden
N = 11·26 %	N = 11·72 %

Dibromadditionsproduct,

$CH_3\,OC_6\,H_4\,CH\,Br\,CH\,Br\,CO\,C_6\,H_4\,NO_2$.

Für das Vorhandensein einer doppelten Bindung spricht das Verhalten des Condensationsproductes gegen Brom in essigsaurer Lösung. 3 gr Keton wurden in Eisessig gelöst und zu dieser Lösung die entsprechende Menge Brom hinzugefügt. Das Brom wurde schnell absorbirt. Das Reactionsproduct lässt sich durch Zusatz von Wasser als ein gelblich gefärbter Niederschlag zur Abscheidung bringen. Dieser wird abfiltrirt und aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Das Bromadditionsproduct krystallisirt (aus Eisessig) in hellgelben, büschelartigen, glänzenden Nädelchen die bei 278° ohne Zersetzung schmelzen.

Eine Bromanalyse ergab folgendes Resultat: 0·235 gr Substanz lieferten 0·1978 gr Ag Br.

Berechnet für $C_{16} H_{13} NO_4 Br_2$	Gefunden
Br = 36·11 %	Br = 35·83 %

Condensation von Metamethoxybenzaldehyd mit m-Nitroacetophenon mittelst 10 proc. Natronlauge.

Das zu dieser Condensation gebrauchte Metanitroacetophenon wurde nach den Angaben von Engler durch Nitriren von Acetophenon dargestellt.

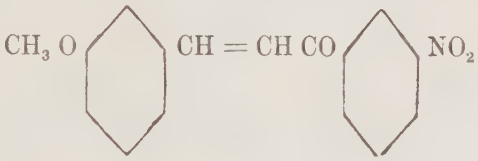
Zur Condensation wurden 5 gr Aldehyd und 6 gr Keton in ca. 40 ccm Alkohol gelöst und dieser Lösung einige Tropfen 10 proc. Natronlauge zugegeben. Die gelbe Farbe der Lösung schlägt gleich darauf in eine dunkelbraune um, und die Lösung trübt sich dabei. Nach mehrstündigem Stehen schied sich auf dem Boden des Gefässes ein dunkelbrauner Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde. Der Körper krystallisirt in kleinen, glänzenden, gelben Blättchen von Schmelzpunkt 158°. Sie lösen sich ziemlich schwer in Alkohol, leicht in Eisessig, Aether und Benzol.

Zwei Analysen ergaben folgende Resultate: C- und H-Bestimmung: Angewendet 0·215 Substanz; erhalten 0·533 CO_2 und 0·0921 H_2O.

N-Bestimmung: Angewendet 0·203 gr Substanz; erhalten 9·8 ccm N bei $t = 17°$ und $B = 762$ mm.

Berechnet auf $C_{16}H_{13}NO_4$	Gefunden
C = 67·84 %	C = 67·61 %
H = 4·59 %	H = 4·74 %
N = 4·94 %	N = 5·33 %

Dem Condensationsproduct kommt folgende Constitutionsformel zu:



Dibromadditionsproduct,

$CH_3 O C_6 H_4 CHBr CHBr CO C_6 H_4 NO_2$.

2 gr Ketons wurden in Eisessig gelöst und zu der Lösung die entsprechende Menge Brom unter Umrühren hinzugefügt. Das Brom wurde schnell absorbirt. Zu der Lösung wurde etwas Wasser zugegeben, worauf sich das Reactionsproduct als ein gelblich-weisser, flockiger Niederschlag ausschied. Derselbe wurde abgesaugt und aus wenig Eisessig umkrystallisirt. Das Bromproduct krystallisirt in weissen, büschelartigen Nädelchen, die bei 146° schmelzen. Sie lösen sich schwer in Alkohol, leicht in Eisessig, Aether und Toluol.

Eine Brombestimmung ergab folgendes Resultat:

0·219 gr Substanz lieferten 0·189 gr AgBr.

Berechnet für $C_{16} H_{13} NO_4 Br_2$	Gefunden
$Br = 36·11\%$	$Br = 36·13\%$

Condensation von Metamethoxybenzaldehyd mit o-Nitroacetophenon mittelst 10proc. Natronlauge.

Das hierzu nöthige Orthonitroacetophenon wurde aus Orthonitrobenzoesäure und Natracetessigester nach dem Verfahren von Gevekoht (Liebig's Annalen 221) dargestellt.

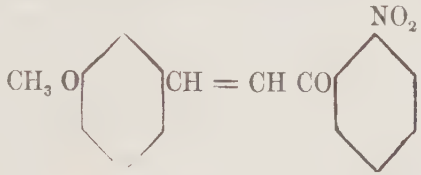
5 gr Aldehyd und 6 gr Keton wurden in ca. 20 ccm Alkohol gelöst und nachdem 10proc. Natronlauge bis zum Eintritt der alkalischen Reaction hinzugefügt worden war, tüchtig geschüttelt und in der Kälte stehen gelassen. Am folgenden Tage schied sich auf dem Boden und den Wänden des Gefässes eine körnige Masse aus, die auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Nach dem Erkalten des Lösungsmittels scheiden sich fortdauernd kleine, glänzende Prismen von hellgelber Farbe ab, die einen Schmelzpunkt von 88° zeigen. Der Körper löst sich leicht in Aether, Benzol, Eisessig und Alkohol. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit carminrother Farbe, welche nach Zusatz von Wasser verschwindet. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

C- und H-Bestimmung: 0·211 gr Substanz lieferten 0·523 gr CO_2 und 0·0875 gr H_2O.

N-Bestimmung: 0·216 gr Substanz lieferten 10·2 ccm N bei B = 763 mm und t = 16°.

Berechnet auf $C_{16} H_{13} NO_4$	Gefunden
C = 67·84 %	C = 67·6 %
H = 4·59 %	H = 4·6 %
N = 4·94 %	N = 5·53 %

Dem Condensationsproduct kommt folgende Constitutionsformel zu:



wofür auch das demnächst zu beschreibende Bromadditionsproduct einen weiteren Beleg bildet.

—

Dibromadditionsproduct,

$CH_3 O C_6 H_4 CH Br CH Br CO C_6 H_4 NO_2$.

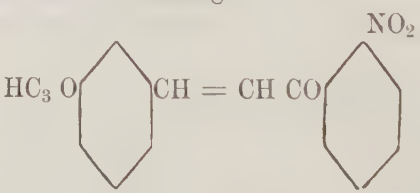
3 gr Condensationsproduct wurden in Alkohol gelöst und zu dieser Lösung die entsprechende Menge Brom hinzugefügt, welches schnell absorbirt wurde. Nach einigen Tagen schied sich das Dibromid in schönen, gelblich gefärbten Krystallen ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 95° zeigten. Das Dibromid ist leicht löslich in Alhohol, Eisessig, Aether und Chloroform. Eine Bromanalyse ergab folgendes Resultat:

0·205 gr Substanz lieferten 0·173 gr AgBr.

Berechnet auf $C_{16} H_{13} NO_4 Br_2$	Gefunden
Br = 36·11 %	Br = 35·9 %

Condensation von Metamethoxybenzaldehyd mit o-Nitroacetophenon mittelst 30proc. Natronlauge.

Nach den eingehenden Versuchen von v. Kostanecki, die im Laufe meiner Untersuchungen in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft[1]) erschienen, war es von grossem Interesse, zu erfahren, ob auch diejenigen Ketone, die eine NO_2-Gruppe enthalten, bei Anwendung von concentrirtem Alkali Diketone liefern würden. Für diesen Zweck wendete ich ein Molecül Aldehyd und zwei Molecüle Keton in alkoholischer Lösung an. Beim Hinzufügen von einigen Tropfen 30proc. Natronlauge veränderte die Lösung ihre gelbe Farbe, sie wurde dunkelbraun. Nach Verlauf von 10 Stunden wurde die Reaction als beendet angesehen. Das ausgeschiedene Product war vollständig demjenigen ähnlich, das bei der Einwirkung von 10proc. Natronlauge erhalten war, und besass denselben Schmelzpunkt. Nach dem Umkrystallisiren und bei näherer Untersuchung erwies es sich als die oben beschriebene Verbindung:



vom Schmelzpunkt 88°.

Dieses Resultat berechtigt zu dem Schlusse, dass die Concentration der Natronlauge in diesem Falle ohne

[1]) Ber. XXIX, 240—1488.

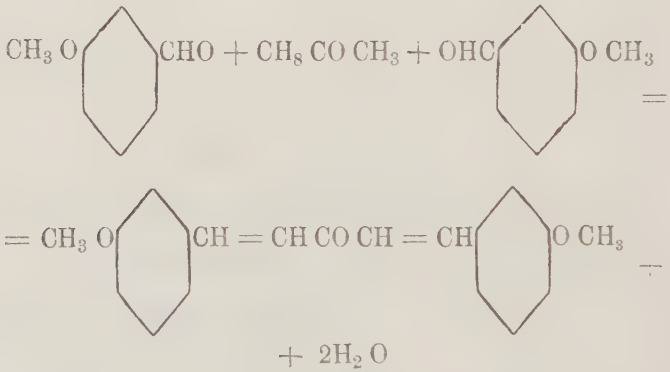
Einfluss auf den Verlauf der Condensation ist, und es ist anzunehmen, dass die NO_2-Gruppe die Bildung von Diketonen im Sinne der Untersuchungen von v. Kostanecki verhindert. Während dort eine starke Natronlauge ein Molecül Aldehyd mit zwei Molecülen Keton unter Wasseraustritt zur Bildung von 1,5-Diketonen veranlasst, hat es in unserem Falle mit der Bildung eines einfachen Condensationsproductes sein Bewenden. Diese Beobachtung wird noch dadurch bestätigt, dass auch die Versuche mit meta- und para-Nitroacetophenon ein ganz analoges Verhalten ergeben.

Condensation von Metamethoxybenzaldehyd mit Aceton mittelst 10proc. Natronlauge.

5·5 gr Aldehyd wurden in einem Kölbchen in etwa 20 ccm Alkohol gelöst und mit einem Gramm Aceton versetzt. Zu dieser Lösung wurde darauf unter fortwährendem Umschütteln so lange eine 10proc. Natronlauge tropfenweise hinzugefügt, bis die alkalische Reaction bestehen blieb. Unmittelbar nach dem Vermischen trübte sich die anfangs klare Lösung durch Ausscheidung von Oeltröpfchen, welche sich allmählich am Boden als eine ölige Schicht von gelber Farbe absetzten. Beim weiteren Umschütteln erstarrte dieselbe zu einer krystallinischen Masse. Der Kolbeninhalt wurde 24 Stunden sich selbst überlassen und dann die feste Masse von der Mutterlauge durch Filtriren getrennt. Der auf dem Filter

zurückbleibende Körper wurde mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und dann aus heissem Alkohol einigemal umkrystallisirt. Das auf solche Weise erhaltene Keton bildet gelbe, mikroskopisch kleine Nadeln und besitzt einen Schmelzpunkt von 117°. In reinem Zustande ist es in Benzol, Eisessig, Aether leicht löslich, schwerer in Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure löst das Keton mit schöner rothvioletter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser verschwindet.

Die Bildung dieses Körpers findet nach folgender Gleichung statt:



Eine Analyse ergab folgendes Resultat:

0·221 gr Substanz lieferten 0·627 gr CO_2 und 0·127 gr H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{18}O_3$	Gefunden
C = 77·55%	C = 77·37%
H = 6·12%	H = 6·38%

Hydrazon des Ketons.

3 gr Keton, in Alkohol gelöst, wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylhydrazin versetzt und auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrazon in gelben Nädelchen aus. Nach dem Umkrystallisiren aus wenig Eisessig zeigte der Körper den Schmelzpunkt 219° C. Die Bildung des Hydrazons geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$CH_3O\,C_6H_4\,CH = CH\,CO\,CH = CH\,C_6H_4\,OCH_3 + NH_2\,NH\,C_6H_5 =$$
$$CH_3O\,C_6H_4\,CH = CH\,C\,CH = CH\,C_6H_4\,O\,CH_3 + H_2O$$
$$\|$$
$$N - NH\,C_6H_5$$

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0·2228 gr Substanz lieferten bei $t = 20°$ und $B = 755$ mm 14·6 ccm N.

Berechnet für $C_{25}H_{24}N_2O_2$	Gefunden
$N = 7·29\%$	$N = 7·52\%$

In alkoholischer und ätherischer Lösung fluorescirt das Hydrazon bläulich.

Tetrabromadditionsproduct,

$CH_3OC_6H_4\,CHBr\,CH\,Br\,CO\,CH\,Br\,CH\,Br\,C_6H_4\,O\,CH_3$.

2 gr Keton wurden in Alkohol gelöst und zu der Lösung die entsprechende Menge Brom hinzugefügt. Das Brom wurde schnell absorbirt. Das Reactionsproduct

scheidet sich sofort als ein etwas gelblich gefärbter Niederschlag aus. Dieser wurde von der Mutterlauge durch Filtriren getrennt und aus Eisessig umkrystallisirt. Das auf diese Weise erhaltene gebromte Product bildet gelbliche, mikroskopische Nadeln und besitzt einen Schmelzpunkt von 108° C. Eine Brombestimmung ergab folgendes Resultat: 0·241 gr Substanz lieferten 0·2925 gr AgBr.

Berechnet auf $C_{19} H_{18} O_3 Br_4$	Gefunden
Br = 52·11%	Br = 51·86%

VITA.

Ich, Wojciech Żeromski, wurde am 14. April 1869 in Kościelec (Gouv. Kalisch, Kgr. Polen) geboren als Sohn des Gutsbesitzers Stanislaus Żeromski. Im Jahre 1878 trat ich in das Realgymnasium zu Kalisch ein, welches ich 1887 absolvirte. Ich war dann ein Jahr lang in der Zuckerfabrik zu Mlynow als Volontär thätig und widmete mich in den nächsten zwei Jahren der landwirthschaftlichen Praxis. 1890 bis 1891 gehörte ich der chemischen Abtheilung des Polytechnikums zu Lemberg an, beschäftigte mich dann wieder zwei Jahre lang mit der Agronomie in Dublany (Galizien) und bezog 1893 das Polytechnikum zu Karlsruhe, wo ich bis 1897 Chemie studirte. Am 23. März 1897 bestand ich an der Universität zu Freiburg in der Schweiz die mündliche Doctorprüfung.